

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001302203 A

(43) Date of publication of application: 31.10.01

(51) Int. Cl

C01B 3/32

B01J 23/80

B01J 37/02

(21) Application number: 2000118875

(22) Date of filing: 20.04.00

(71) Applicant: NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> KAMEYAMA HIDEO

(72) Inventor: TAKE TETSUO  
KAMEYAMA HIDEO

(54) METHOD FOR REFORMING METHANOL AND  
METHOD FOR PRODUCING CONTINUOUS  
CATALYZER FOR REFORMING METHANOL

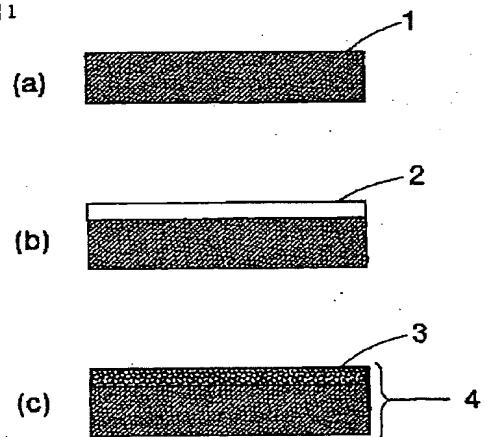
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for reforming methanol by which not only the methanol can efficiently be reformed, but also the hydrogen concentration in the product can be heightened, and further to provide a method for producing a continuous catalyst for reforming the methanol, usable for the method.

SOLUTION: This method for producing the continuous catalyst 4 having an alumina layer 3 carrying a catalytic material comprises allowing an alumina layer 2 obtained by anodizing the surface of an alumina substrate 1 or a layer obtained by coating an oxide on the alumina layer 2, to carry the catalytic material for reforming the methanol. The method for reforming the methanol comprises using the continuous catalyst 4 produced by the above method.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

図1



1…アルミニウム基体、2…アルミナ層、  
3…触媒物質を担持したアルミナ層、4…連続触媒体

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-302203

(P2001-302203A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 01 B 3/32  
B 01 J 23/80  
37/02

識別記号

101

F I  
C 01 B 3/32  
B 01 J 23/80  
37/02

テマコト<sup>\*</sup> (参考)  
A 4 G 0 4 0  
M 4 G 0 6 9  
1 0 1 A  
1 0 1 D  
1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-118875(P2000-118875)

(22) 出願日 平成12年4月20日 (2000.4.20)

(71) 出願人 000004226  
日本電信電話株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目3番1号  
(71) 出願人 000158895  
亀山 秀雄  
東京都三鷹市井の頭2-23-22  
(72) 発明者 武 哲夫  
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内  
(72) 発明者 亀山 秀雄  
東京都三鷹市井の頭2-23-22  
(74) 代理人 100075753  
弁理士 和泉 良彦 (外2名)

最終頁に続く

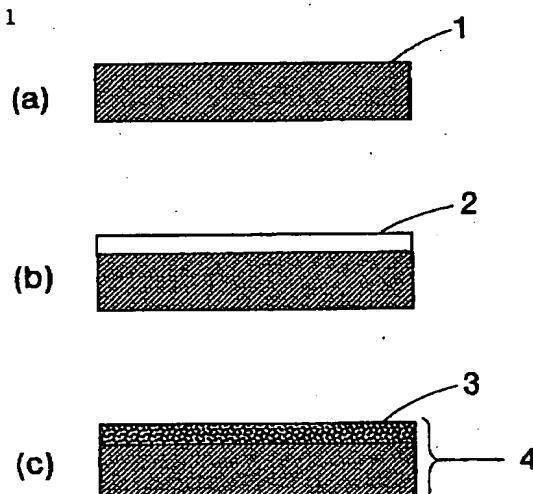
(54) 【発明の名称】 メタノールの改質方法及びメタノール改質用連続触媒体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】効率良くメタノールを分解すると共に、生成物中の水素濃度を容易に高くすることのできるメタノールの改質方法、及び、該方法に用いるメタノール改質用連続触媒体の製造方法を提供すること。

【解決手段】アルミニウム基体1の表面を陽極酸化して得られるアルミナ層2もしくはアルミナ層2に酸化物をコーティングしてなる層にメタノール改質用触媒物質を担持せしめて、触媒物質を担持したアルミナ層3を有する連続触媒体4を製造する方法、及び、該方法によって製造した連続触媒体を用いるメタノールの改質方法を構成することによって、上記課題を解決する。

図1



1…アルミニウム基体、2…アルミナ層、  
3…触媒物質を担持したアルミナ層、4…連続触媒体

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水蒸気を含む雰囲気下でメタノールを改質するメタノールの改質方法において、アルミニウムの陽極酸化により得られるアルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に触媒物質を担持せしめてなる連続触媒体をメタノール改質用触媒体として使用することを特徴とするメタノールの改質方法。

【請求項2】上記触媒物質が銅及び亜鉛を含有する触媒物質であることを特徴とする請求項1に記載のメタノールの改質方法。

【請求項3】酸素を含む雰囲気下でメタノールを部分酸化させた後に、水蒸気を含む雰囲気下でメタノールを改質することを特徴とする請求項1又は2に記載のメタノールの改質方法。

【請求項4】アルミニウムの陽極酸化により得られるアルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に触媒物質を担持せしめることによってメタノール改質用連続触媒体を製造するメタノール改質用連続触媒体の製造方法。

【請求項5】請求項4に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、硫酸、亜硝酸もしくはクロム酸を使用して上記アルミニウムの陽極酸化を行うことによって厚さ50～200μmの酸化物被膜を得ることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法。

【請求項6】請求項4に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記連続触媒体のBET表面積が該連続触媒体の見かけ表面積の20000倍よりも大であることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法。

【請求項7】請求項4に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記アルミナ層をpHが7～12であり温度が50℃～120℃である水又は水溶液中に30分以上浸漬することによって水和処理した後に300～600℃の温度において焼成することを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法。

【請求項8】請求項4、5、6または7に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記触媒物質が銅及び亜鉛を含有していることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法。

【請求項9】請求項8に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、銅を0.01～0.5モル/リットル含有する溶液と、亜鉛を0.01～0.5モル/リットル含有する溶液と、上記アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に、交互に繰り返し含浸させることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法。

【請求項10】請求項9に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記銅を0.01～0.5モル/リットル含有する溶液を上記アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に含浸

2

させる時間が、上記亜鉛を0.01～0.5モル/リットル含有する溶液を該アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に含浸させる時間の3～9倍であることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法。

【請求項11】請求項8に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、銅及び亜鉛を含有する混合溶液を上記アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングした層に1回もしくは複数回含浸させることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法。

【請求項12】請求項11に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記混合溶液中の銅のモル濃度が亜鉛のモル濃度の5～15倍であることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はメタノールの改質方法及びメタノール改質用連続触媒体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】水素ガスは石油精製、脱硫、アンモニア合成、各種化成品の合成等に多く用いられる他、冶金工業、半導体産業、食品工業用としての需要も多く、最近では燃料電池等のエネルギー一分野への応用も期待されている。

【0003】水素製造法として、従来から行われている方法としてはLPG、LNG、ナフサ等の炭化水素の水蒸気改質法がある。しかしながら、この従来の方法は、

30 大規模な水素ガスの製造に適するものの、一般に反応温度が高い(800～1000℃)、脱硫操作が必要である等の問題があり、中規模又は小規模な水素ガスの製造法としては不適当であるとされている。

【0004】これに対し、メタノールを原料とする水素ガスの製造は、原料としてのメタノールの輸送や貯蔵が容易であること、反応が比較的低温で行えること及び脱硫操作が不要である等の利点があるのみならず、大規模な装置から小規模な装置に至るまで容易に適応することができる。更に、水素消費装置に隣接させて改質装置を設置し、無人化運転を行っても生産ラインを一貫体制とすることも可能となることから、メタノール改質による水素ガス製造への期待は大きい。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このメタノールの改質反応は大きな吸熱反応であるため、反応温度を制御することが難しく、反応効率や反応の選択性の点で必ずしも満足すべき結果が得られないという欠点があった。

【0006】一方、一般に触媒活性は触媒の表面の広さに比例することから、従来、触媒物質を超微粒子化した

り、触媒担体の表面積を大きくしたりすることが行われている。このような観点から、通常、触媒の形状は粉状又は粒状であるが、近年熱伝導型触媒体が提案されたことに伴い（特開昭47-33785号公報参照）、反応器の器壁を触媒表面とする提案（特開昭63-16835号公報参照）もなされ、反応熱を少しでも有效地に利用しようとする試みがなされている。

【0007】しかしながら、熱伝導型触媒体はその熱伝導という機能を発揮するために反応壁を構成しうる平面形状を有する熱伝導性担体の表面上に触媒物質を担持せしめたものとなるので、触媒としての表面積は粉状又は粒状のものより著しく小さくなり、不利とならざるを得ない。

【0008】一方、工業的に触媒反応を行う場合、反応塔に粒状又は粉状触媒を充填すると、反応塔の外層近傍の温度が高く中心部の温度が低くなるような温度勾配が生ずるため、反応効率や反応の選択性の点で満足すべき結果を得られない場合があり、特にメタノールの改質反応においては、水素の収率が低いという欠点があった。

【0009】本発明が解決しようとする課題は、上記の問題を解決して、効率良くメタノールを分解すると共に、生成物中の水素濃度を容易に高くすることのできるメタノールの改質方法、及び、該方法に用いるメタノール改質用連続触媒体の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、伝熱性の良いアルミニウムの表面を陽極酸化することによって、該表面に多孔質の酸化物層を形成し、該酸化物層に触媒物質を担持せしめて、高い伝熱性と広い担持表面積とを有する連続触媒体を構成し、該連続触媒体をメタノール改質触媒担体として用いれば、従来の粒状触媒体や粉状触媒体を使用した場合と比較して、効率よく改質反応を行わせることができることを見いだし、本発明をなすに至った。すなわち、本発明は、上記課題を解決するために、請求項1に記載したように、水蒸気を含む雰囲気下でメタノールを改質するメタノールの改質方法において、アルミニウムの陽極酸化により得られるアルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に触媒物質を担持せしめてなる連続触媒体をメタノール改質用触媒体として使用することを特徴とするメタノールの改質方法を構成する。

【0011】また、本発明は、請求項2に記載したように、上記触媒物質が銅及び亜鉛を含有する触媒物質であることを特徴とする請求項1に記載のメタノールの改質方法を構成する。

【0012】また、本発明は、請求項3に記載したように、酸素を含む雰囲気下でメタノールを部分酸化させた後に、水蒸気を含む雰囲気下でメタノールを改質するこ

とを特徴とする請求項1又は2に記載のメタノールの改質方法を構成する。

【0013】また、本発明は、請求項4に記載したように、アルミニウムの陽極酸化により得られるアルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に触媒物質を担持せしめることによってメタノール改質用連続触媒体の製造方法を構成する。

【0014】また、本発明は、請求項5に記載したように、請求項4に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、硫酸、亜硝酸もしくはクロム酸を使用して上記アルミニウムの陽極酸化を行うことによって厚さ50~200μmの酸化物被膜を得ることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法を構成する。

【0015】また、本発明は、請求項6に記載したように、請求項4に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記連続触媒体のBET表面積が該連続触媒体の見かけ表面積の20000倍よりも大であることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法を構成する。

【0016】また、本発明は、請求項7に記載したように、請求項4に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記アルミナ層をpHが7~12であり温度が50°C~120°Cである水又は水溶液中に3.0分以上浸漬することによって水和処理した後に300~600°Cの温度において焼成することを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法を構成する。

【0017】また、本発明は、請求項8に記載したように、請求項4、5、6または7に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記触媒物質が銅及び亜鉛を含有していることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法を構成する。

【0018】また、本発明は、請求項9に記載したように、請求項8に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、銅を0.01~0.5モル/リットル含有する溶液と、亜鉛を0.01~0.5モル/リットル含有する溶液と、上記アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に、交互に繰り返し含浸させることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法を構成する。

【0019】また、本発明は、請求項10に記載したように、請求項9に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記銅を0.01~0.5モル/リットル含有する溶液を上記アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に含浸させる時間が、上記亜鉛を0.01~0.5モル/リットル含有する溶液を該アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に含浸させる時間の3~9倍であることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法を構成する。

【0020】また、本発明は、請求項11に記載したように、請求項8に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、銅及び亜鉛を含有する混合溶液を上記アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングした層に1回もしくは複数回含浸させることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法を構成する。

【0021】また、本発明は、請求項12に記載したように、請求項11に記載のメタノール改質用連続触媒体の製造方法において、上記混合溶液中の銅のモル濃度が亜鉛のモル濃度の5～15倍であることを特徴とするメタノール改質用連続触媒体の製造方法を構成する。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、アルミニウムの陽極酸化により得られるアルミナ層もしくはその上に酸化物をコーティングした層に触媒物質を担持せしめてなる連続触媒体を使用するメタノールの改質方法及び該連続触媒体の製造方法を構成する。

【0023】図1は、本発明に係る上記連続触媒体の製造方法の基本構成を説明する図である。

【0024】図1の(a)において、1は連続触媒体の基体となるアルミニウム基体である。このアルミニウム基体1の表面を陽極酸化して、その表面に多孔質のアルミナ層2を形成して、図1の(b)の状態とする。次に、必要に応じて、水又は水溶液によるアルミナ層2の水和処理あるいはアルミナ層2への酸化物のコーティングを行なった後に、アルミナ層2にメタノール改質用の触媒物質を担持させて、触媒物質を担持したアルミナ層3を有する連続触媒体4(図1の(c))を得る。

【0025】本発明に係るメタノールの改質方法においては、上記のようにして製造した連続触媒体4を用いてメタノールの改質を行う。

【0026】本発明で使用する触媒担体となる基体はアルミニウムの基体、又は表面にアルミニウム層を少なくとも $80\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで有する基体を使用することが好ましい。上記アルミナ層の厚さは $5.0\sim200\text{ }\mu\text{m}$ が適当である。この範囲を下回る厚さの層においては、触媒物質の量が不足し、触媒体の触媒機能が低下する。また、この範囲を上回る厚さの層においては、触媒反応に寄与しない触媒物質が存在するようになり、不経済である。

【0027】上記基体の表面は、担持される触媒物質の量を増大させるために、陽極酸化によって粗面化されている。

【0028】アルミニウム表面の陽極酸化の技術は周知であり、処理液として例えばクロム酸水溶液、亜硫酸水溶液、硫酸水溶液等を使用することも周知である。陽極酸化の条件は、アルミニウムのBET表面積(BET方式表面積測定法による測定値)が大きくなるように適宜設定することが好ましく、本発明者等は、陽極酸化の処理

液を亜硫酸水溶液とした場合に、陽極酸化の温度を、5～50°C、特に10～40°Cとすることが好ましいことを見いたした。陽極酸化の温度が5°Cよりも低いとBET表面積が小さくなり、一方、50°Cを越えると溶解が激しく、経済的に酸化膜を形成させることが困難となる。

【0029】又、この陽極酸化の処理時間は処理条件によって異なるが、例えば4重量%の亜硫酸水溶液を処理液とし、処理浴温度を20°C、電流密度を $5.0\sim15.0\text{ A/m}^2$ とした場合には30分以上、特に1時間以上とすることが好ましい。

【0030】上記の如くして陽極酸化によるアルミナ層を設けた基体の表面を、更に、50～120°Cの水または水溶液中に30分以上浸漬することによって水和処理して触媒体の表面積を更に増大せしめることが好ましい。この場合の熱水のpHは7～12、特に10～12とすることが触媒活性を高める上で好ましい。

【0031】水和処理の処理時間は処理液のpHによても異なるが、1時間以上とすることが好ましく、約2時間処理することにより、ほぼpH値に関係なく、BET表面積を顕著に増大させることができる。又、水和処理の後には、基体を300～600°C、特に400～550°Cで10分～3時間焼成することが好ましい。

【0032】本発明においては、上記の如くして調製した基体のアルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に、含浸法によって触媒物質となる金属を含有する化合物を担持せしめて、目的とする高活性の連続触媒体を得ることができる。特に、前記水和処理において、触媒物質を含有する70～90°C、好ましくは80～85°Cの熱水を使用した場合には、熱水処理と同時に触媒物質を基体表面に担持せしめることができるので、連続触媒体製造の工程を簡略化できるのみならず、触媒活性の点でも特に優れた連続触媒体を得ることができるので、微粒子触媒を含有する熱水で処理した後、乾燥し、次いで400～550°Cで焼成する方法は、特に好ましい。

【0033】この場合、熱水中に含有される超微粒子触媒物質の量は特に限定されるものではないが、0.005～0.5モル/リットルの範囲が好ましい。濃度が高すぎると不経済となり、低すぎると必要とする処理時間が長くなる。

【0034】本発明で使用する触媒物質は特に限定されるものではないが、例えば白金族金属、白金族金属の合金、金、金合金、クロム、マンガン、鉄、亜鉛、銅、ニッケル、ニッケル合金、コバルト及びコバルト合金、ルテニウム等の中から選択することが好ましく、特にメタノールの改質反応に対しては経済性と活性と選択性を考えると亜鉛と銅の組み合わせを選択することが好ましい。

【0035】亜鉛と銅の組み合わせを構成成分とする触媒物質を担持した触媒体を製造する方法として、上記ア

ルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に亜鉛及び銅を、溶液に溶解した状態で、含浸させた後に、焼成によって、触媒物質に変化させる方法を用いることができる。この場合に、高触媒機能の触媒体を製造するためには、次のような含浸方法が適当である。

【0036】すなわち、銅を0.01～0.5モル／リットル含有する溶液と、亜鉛を0.01～0.5モル／リットル含有する溶液とを、上記アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングしてなる層に、交互に繰り返し含浸させる方法、特に、該銅を0.01～0.5モル／リットル含有する溶液を含浸させる時間を、該亜鉛を0.01～0.5モル／リットル含有する溶液を含浸させる時間の3～9倍とする該方法が適当である。

【0037】また、銅及び亜鉛を含有する混合溶液を上記アルミナ層もしくは該アルミナ層に酸化物をコーティングした層に1回もしくは複数回含浸させる方法、特に、該混合溶液中の銅の濃度を亜鉛の濃度の5～15倍とする該方法が適当である。上記の含浸は、触媒担持層である酸化物層を溶液に浸漬して行う。

【0038】尚、触媒物質を担持する酸化物層の細孔半径は、20～200nmの範囲、膜厚は50～200μmの範囲、BET表面積は、金属基体の見かけの表面積の20000倍よりも大であることが、触媒活性の観点から好ましい。後述の実施例2におけるように、このようなBET表面積を有する触媒体を作製することができる。

【0039】本発明においては、上記の如くして線状、板状、コルゲート状、リボン状、管状、ハニカム状等の連続状触媒体を得ることができるので、これらの触媒体を適宜反応塔に充填し、或いは、これらの触媒体を用いて反応室を形成せしめて、メタノールの改質反応を行う。この場合、特に気相反応が好適である。

【0040】反応室内のメタノールの圧力は常圧～ $3.03 \times 10^3$  kPa ( $30\text{kgf/cm}^2$ ) であり、好ましくは常圧～ $2.02 \times 10^3$  kPa ( $20\text{kgf/cm}^2$ ) である。反応温度は150～500°Cであり、好ましくは180～350°Cである。この場合の生成物は水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水であるが、反応温度を約200°Cとした場合には、従来の粒状触媒や粉状触媒を用いた場合に比し、メタノールの改質反応によって生成する水素の収率を大幅に増大させることができる。

【0041】本発明の方法によるメタノールの改質反応の場合に、上記の如く水素の収率が増大する理由については、次のような推定をすることができる。

【0042】一般に、反応のための加熱は雰囲気中の酸素による部分酸化もしくは反応管の外壁から行うが、通常の粒状触媒や粉状触媒を反応管に充填した場合、充填

された触媒の熱伝導度が低いため、部分酸化反応でホットスポットが発生したり、吸熱反応のため反応管の外壁付近の温度に比べて中心部の温度は低くなり、反応管を中心部分での反応速度が低下したりする。従って、従来においては、事実上かなり広い温度範囲で反応が同時に進行するので反応の選択性が良くならない。

【0043】これに対し、連続触媒体を、例えばプレートフィン型触媒体に加工して使用した場合には、触媒体の熱伝導性が良いので上記の如き温度分布が生ぜず、反応が極めて狭い温度範囲で進行するので、反応の選択性が良好となる。更に、陽極酸化皮膜を水和処理と焼成処理を組み合わせた多孔質化処理により、見かけ表面積の20000倍よりも大なる表面積を有する担体に触媒物質が高分散されるため高い活性が発現するものと推定される。

#### 【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

(実施例1) 連続触媒体(プレートフィン型触媒体)を使用する本発明の場合と、粒状触媒を使用する従来の固定層型反応器の場合について、以下の如く、コンピューターによるシミュレーションを行い比較した。

【0045】連続触媒体(プレートフィン型触媒体)を使用した反応器として、図2の(a)に示すような内部フィン型管状反応器を用いた。この反応器は、図2の(b)に示すように、25mmの円管内に、フィン高さ10mm、フィン間隔1mm、フィン厚さ1mmのフィンを有し、その長さは2mである。この反応器の内表面には本発明に係る触媒層が形成されており、外表面には、加熱のための熱媒が流される。

【0046】一方、従来の反応器として、図3の(b)に示したように、粒状触媒7を充填した直徑25mmの触媒充填パイプ6を有する長さ2mの固定層型反応器(図3の(a)における5)を用いた。

【0047】各場合とも、反応ガスの入口の温度は350°Cとし、ガス流量を $0.5\text{Nm}^3/\text{h}$ として、350°Cの熱媒で反応器外壁から加熱してメタノールの改質反応を行わせた場合について、反応器の入口からの距離とメタノール転化率並びに反応器内の平均温度の関係を推定した。本発明の内部フィン型管状反応器の推定結果は図4に示した通りであり、従来の固定層型反応器の推定結果は図5に示した通りである。

【0048】図4及び5において、実線はメタノール転化率、点線は反応器内の平均温度をそれぞれシミュレートしたものである。

【0049】これらの結果から明らかな如く、本発明の内部フィン型管状反応器の場合には、熱媒温度と反応器内の温度の温度差が小さいのに比し、従来の固定層型反応器の場合には、上記温度差が極めて大きいことが判る。

【0050】また、メタノール転化率は、本発明の内部フィン型管状反応器の方が従来の固定層型反応器の場合より大きくなっている。尚、シミュレーションに際しては、反応速度式として  $r = k P_1$  を使用した。但し、上式において、 $r$  はメタノールの反応速度（モル／(g-触媒・時間)）、 $k$  は速度定数（モル／(g-触媒・kPa・時間)）、 $P_1$  はメタノールの分圧（kPa）である。

（実施例2）厚さ1mmのアルミニウム基体を5重量%の水酸化ナトリウム水溶液で5分間洗浄した後水洗し、次いで30重量%の硝酸で洗浄し、更に水洗した。上記の如く前処理した基体を、4重量%の亜鉛水溶液を用いて液温30°C、電流密度50.0A/m²で4時間陽極酸化を行った。得られた陽極酸化アルミナ表面を有する基体を、80°Cの水溶液中で3時間水和処理を行い50°Cで2時間焼成して多孔質担体（陽極酸化プレート）を得た。

【0051】担体（陽極酸化プレート）を0.5モル/リットルの銅を含有する溶液に3時間浸漬して該溶液を\*

表1. 陽極酸化プレート状触媒における反応温度とメタノールの水素への転化率（%）

	220°C	250°C	350°C
プレート状触媒	48%	80%	95%

（比較例）酸化銅/酸化亜鉛の混合ペレット、見掛け表面積  $1.27 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET表面積  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸化銅と酸化亜鉛の比率が1対1の粒状触媒を使用した。実施例1で使用したプレート状触媒の代り※

表2. 粒状触媒における反応温度とメタノールの水素への転化率（%）

	220°C	250°C	350°C
プレート状触媒	40%	50%	0% (失活)

実施例2及び比較例の結果は、本発明のメタノール改質反応においてはメタノールから水素への転化率が従来の粒状触媒と比較してきわめて高く、反応器の小型化が可能のこと、また触媒の耐久性に優れていることがわかる。

【0057】

【発明の効果】本発明の実施により、効率良くメタノールを分解すると共に、生成物中の水素濃度を容易に高くすることのできるメタノールの改質方法、及び、該方法に用いるメタノール改質用連続触媒体の製造方法を提供することができ、本発明の実施によって得られる反応生成物は、高濃度で高純度の水素を含有するので、高付加価値有機物の合成や燃料電池等において極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

\* 含浸させた後に、0.5モル/リットルの亜鉛を含有する溶液に0.5時間浸漬して該溶液を含浸させた後、溶液から基体を取り出して乾燥し、次いで550°Cで2時間焼成して、触媒体（陽極酸化プレート状触媒）を得た。この操作を3回繰り返して行った。

【0052】得られた触媒体（陽極酸化プレート状触媒）の見掛けの表面積に対するBET表面積の比は270.000、銅と亜鉛の担持量はそれぞれ13.1g/m²と3.9g/m²であった。

10 【0053】得られた触媒体（陽極酸化プレート状触媒）0.33gを40cm³/分で流れる水素気流中、400°Cで1時間前処理した後、窒素ガスが1.34ミリモル/分流れる反応器中に置き、メタノールを2.18ミリモル/分、水蒸気3.27ミリモル/分となるよう調整して改質反応を行った。

【0054】反応温度を220°C、250°C及び350°Cとしたときの改質結果は表1に示した通りである。

【0055】

【表1】

※に上記粒状触媒0.33gを使用した他は実施例1と全く同様にして表2の結果を得た。

【0056】

【表2】

【図1】本発明の基本構成を説明する図である。

【図2】本発明に係る、円管内にフィンを有する内部フィン型管状反応器を示す図である。

【図3】従来タイプの固定層型反応器の概念を示す図である。

40 【図4】本発明に係る、連続触媒体（プレートフィン型触媒体）を使用した場合の、反応器入口からの距離に対するメタノール転化率並びに反応器内の平均温度の変化を示す図である。

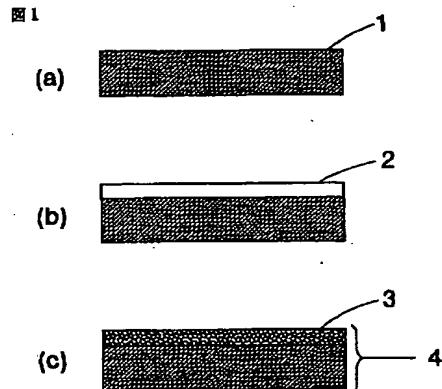
【図5】従来の固定層型反応器を使用した場合の、反応器入口からの距離に対するメタノール転化率並びに反応器内の平均温度の変化を示す図である。

【符号の説明】

1…アルミニウム基体、2…アルミナ層、3…触媒物質を担持したアルミナ層、4…連続触媒体、5…反応器、

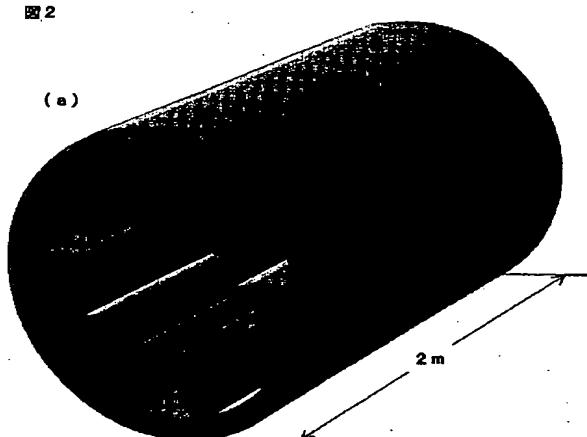
11  
6…触媒充填パイプ、7…粒状触媒。

【図1】

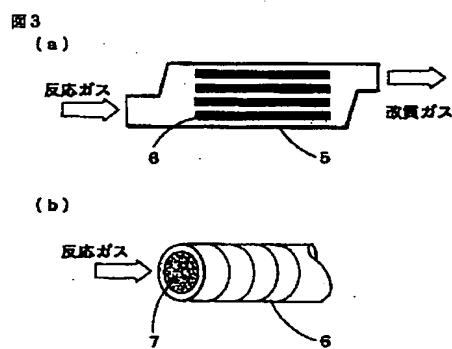


1…アルミニウム基体、2…アルミナ層、  
3…触媒物質を担持したアルミナ層、4…連続触媒媒体

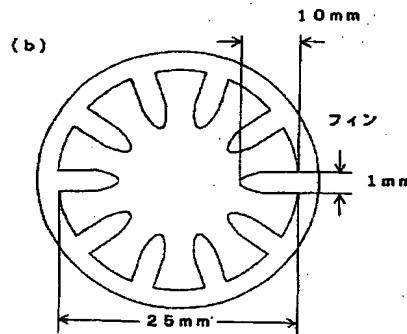
【図2】



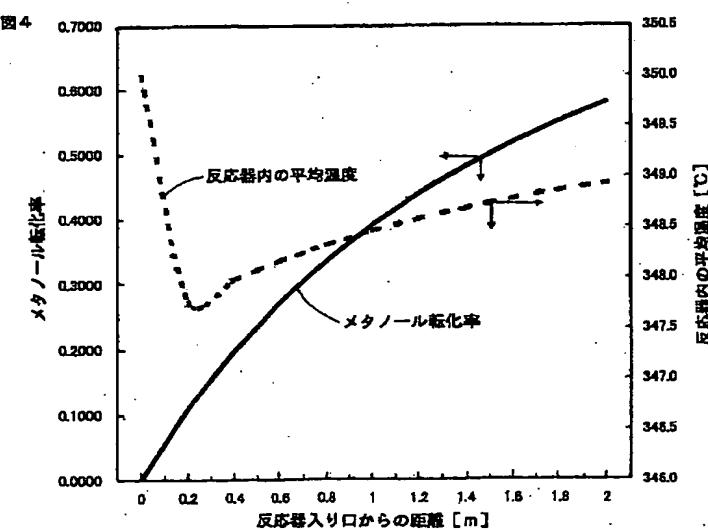
【図3】



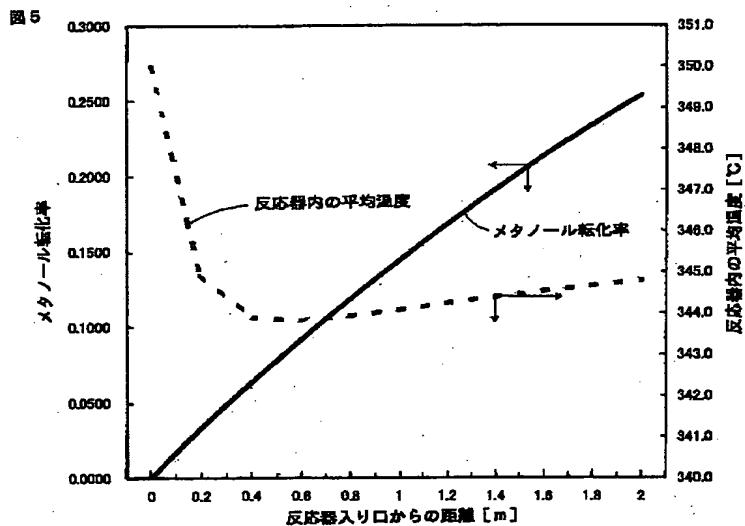
5…反応器、6…触媒充填パイプ、7…粒状触媒



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>7</sup>  
B 0 1 J 37/02識別記号  
3 0 1F I  
B 0 1 J 37/02データコード(参考)  
3 0 1 J

F ターム(参考) 4G040 EA02 EA06 EB01 EC01 EC07  
 4G069 AA03 AA08 AA09 AA11 BA01A  
 BA01B BA21C BB02A BB02B  
 BB10C BB20C BC31A BC31B  
 BC35A BC35B BC58C BE08C  
 CC25 CC32 EA06 EB03 EB15X  
 EB15Y EC01X EC01Y FA04  
 FB14 FB17 FB18 FB19 FB30  
 FB42 FC04 FC07 FC08 FC09